CHEMICAL CONVERSION COATED STEEL SHEET SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE

Publication number: JP2002194558 Publication date: 2002-07-10

Inventor: IIFDA

UEDA KOICHIRO; MORIKAWA SHIGEYASU; MATSUNO MASANORI; NAKANO TADASHI;

ARIYOSHI YASUMI; TAKETSU HIROBUMI

Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

Classification:

- international: B32B9/00; B32B15/04; B32B15/18; C23C22/34;

C23C22/36; C23C22/44; C23C22/53; C23C28/00; B32B9/00; B32B15/04; B32B15/18; C23C22/05; C23C28/00; (IPC1-7): C23C22/34; B32B9/00; B32B15/04; B32B15/18; C23C22/36; C23C22/53;

C23C28/00

- European: C23C22/34; C23C22/36A; C23C22/36D; C23C22/36H;

C23C22/44

Application number: JP20010183044 20010618

Priority number(s): JP20010183044 20010618; JP20000314677 20001016

Report a data error here

Abstract of JP2002194558

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical conversion coated steel sheet of which the corrosion resistance is remarkably improved, by making fluoride coexist with oxide or metalhydroxide in the chemical conversion coating. SOLUTION: This chemical conversion coated steel sheet has the chemical conversion coating, which is formed on the surface of a base material of galvanized steel sheet or zinc alloy plated steel sheet, and in which fluoride coexists with oxide or hydroxide, of valve metals such as Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, or W. Oxide or hydroxide and fluoride included in the chemical conversion coating is preferably adjusted so as to have a concentration ratio F/O (an atom ratio) of 1/100 or more. The chemical conversion coating can include soluble or hardly soluble metal phosphate or compound phosphate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-194558 (P2002-194558A)

(43)公開日 平成14年7月10日(2002.7.10)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	FI				วี	7]1*(参考)
C 2 3 C	22/34		C 2 3 C	22/34				4F100
B 3 2 B	9/00		B 3 2 B	9/00			Α	4K026
	15/04			15/04			Z	4 K 0 4 4
	15/18			15/18				
C 2 3 C	22/36		C 2 3 C	22/36				
		審查請求	有 蕭	求項の数:	3 OL	(全	9 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号		特願2001-183044(P2001-183044)	(71)出廊	人 00000	04581			
				日新	製鋼株式	会社		
(22)出顧日		平成13年6月18日(2001.6.18)		東京	都千代田	区丸の	內内3丁	目4番1号
			(72)発明	者 上田	耕一郎			
(31)優先権主	張番号	特顧2000-314677 (P2000-314677)		大阪	有堺市石	津西 耳	丁5番地	日新製鋼株式
(32)優先日		平成12年10月16日(2000.10.16)		会社	技術研究	所内		
(33)優先権主	張国	日本(JP)	(72)発明	渚 森川	茂保			
				大阪	存堺市石:	津西	丁5番地	日新製鋼株式
				会社	支術研究	所内		
			(74)代理	人 10009	92392			
				弁理:	土 小倉	百		
				,,	- '-			
	•							最終質に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた化成処理鋼板

(57)【要約】

【目的】 酸化物又は金属水酸化物に加えてフッ化物を 化成処理皮膜に共存させることにより、耐食性が格段に 改善された化成処理鋼板を提供する。

【構成】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta,Mo,W等のパルブメタルの酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されている。化成処理皮膜に含まれる酸化物又は水酸化物とフッ化物は、濃度比F/〇(原子比率)が1/100以上となるように調整するとが好ましい。化成処理皮膜は、可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を含むことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板 を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタル の酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理 皮膜が基材表面に形成されていることを特徴とする耐食 性に優れた化成処理鋼板。

1

【請求項2】 バルブメタルがTi、Zェ、Hf、V、 Nb, Ta, Mo, Wから選ばれた1種又は2種以上で ある請求項1記載の化成処理鋼板。

【請求項3】 化成処理皮膜に含まれるO及びFの濃度 10 比F/Oが原子比率で1/100以上である請求項1記 載の化成処理鋼板。

【請求項4】 請求項1記載の化成処理皮膜が更に可溶 性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含む化 成処理鋼板。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、耐食性に優れた皮膜が 形成された化成処理鋼板に関する。

[0002]

【従来の技術】耐食性の良好な鋼材として亜鉛めっき、 亜鉛合金めっき等を施した亜鉛めっき鋼板が多用されて いるが、湿潤雰囲気、排ガス雰囲気、海塩粒子飛散雰囲 気等に亜鉛めっき鋼板を長期間放置すると、鋼板表面に 白錆が発生し外観が劣化する。白錆の発生は亜鉛めっき 鋼板をクロメート処理することにより防止できるが、C rイオンを含む排液の処理に多大な負担がかかる。そと で、チタン系、ジルコニウム系、モリブデン系、リン酸 塩系等の薬液を使用したCrフリーの化成処理方法が検 討されている。

【0003】たとえば、モリブデン系では、モリブデン 酸のマグネシウム又はカルシウム塩を含む水溶液に亜鉛 めっき鋼材を浸漬処理して防錆皮膜を形成する方法(特 公昭51-2419号公報), 6価モリブデン酸化合物 を部分還元し、6価モリブデン/全モリブデンの比を 0.2~0.8に調整した処理液を鋼材表面に塗布する 方法(特開平6-146003号公報)等がある。チタ ン系では、硫酸チタン水溶液及び燐酸を含む処理液を各 種めっき鋼板に塗布し、加熱乾燥することにより、耐食 平11-61431号公報)。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】クロム系皮膜は、三価 Cr及び6価Crが複合した酸化物、水酸化物からなる 皮膜である。難溶性の3価Cr化合物Cr,O,等は、環 境遮断機能を呈し、基材の腐食を防止する。他方、6価 Cr 化合物は、Cr, O, $^{1-}$ 等の酸素酸アニオンとなって 化成処理皮膜から溶出し、加工等で生じた鋼板露出部と 還元反応し難溶性の3価Cr化合物として再析出する。

れ、優れた防食作用が発現される。

【0005】ところが、クロム系皮膜に代わるものとし て提案されているチタン系、ジルコニウム系、リン酸塩 系等の皮膜では、クロム系皮膜にみられるような優れた 自己修復作用が得られていない。たとえば、チタン系皮 膜は、クロム系皮膜と同様にバリア作用のある酸化物や 水酸化物からなる連続皮膜として形成されるが、クロム 系皮膜と異なり難溶性であることから自己修復作用を呈 さない。そのため、化成処理時や成形加工等の際に生じ た皮膜欠陥部を起点とする腐食の抑制には有効でない。 他のCェフリー皮膜も、チタン系皮膜と同様に自己修復 作用が弱く、腐食抑制効果が不充分である。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問 題を解消すべく案出されたものであり、バルブメタルの 酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共存した化成処理皮 膜とすることにより、耐食性が格段に改善された化成処 理鋼板を提供することを目的とする。

【0007】本発明の化成処理鋼板は、その目的を達成 20 するため、亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基 材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸 化物又は水酸化物及びフッ化物が共存する化成処理皮膜 が基材表面に形成されていることを特徴とする。バルブ メタルとしては、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo、W等がある。化成処理皮膜に含まれるO及びFの 濃度比F/Oが原子比率で1/100以上となるように フッ化物を含ませるとき、フッ化物起因の自己修復作用 が顕著になる。

【0008】化成処理皮膜は、更に可溶性又は難溶性の 金属リン酸塩又は複合リン酸塩を含むことができる。可 30 溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩としては、アルカ リ金属、アルカリ土類金属、Mn等の塩がある。難溶性 の金属リン酸塩又は複合リン酸塩としては、A1, T i, Zr, Hf, Zn等の塩がある。

[0009]

【作用】本発明の化成処理鋼板は、バルブメタルの酸化 物又は水酸化物とフッ化物とを共存させている。バルブ メタルは、酸化物が高い絶縁抵抗を示す金属を指し、T i, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, Wの1種又は 性に優れたチタン化合物含有皮膜を形成している(特開 40 2種以上が使用される。バルブメタルの酸化物又は水酸 化物からなる皮膜は、電子の移動に対する抵抗体として 働き、雰囲気中の水分に含まれている溶存酸素による還 元反応(下地鋼との酸化反応)が抑えられる。その結 果、下地鋼からの金属成分の溶出(腐食)が防止され る。なかでも、Ti, Zr, Hf等のIV族A元素の4 価化合物は安定な化合物であり、優れた皮膜を形成する ことから好適な皮膜成分である。

【0010】バルブメタルの酸化物又は水酸化物が連続 皮膜として鋼板表面に形成されている場合、電子移動に 3価Cr化合物の析出により化成処理皮膜が自己修復さ 50 対する抵抗体として有効に作用するが、実際の化成処理 皮膜では化成処理時や成形加工時における皮膜欠陥の発生が避けられない。皮膜欠陥部では下地鋼が露出するため、所期の腐食抑制作用が期待できない。そこで、本発明においては、バルブメタルの可溶性フッ化物を共存させることによって化成処理皮膜に自己修復作用を付与している。バルブメタルのフッ化物は、雰囲気中の水分に溶け出した後、皮膜欠陥部から露出している下地鋼の表面に難溶性酸化物又は水酸化物となって再析出し、皮膜欠陥部を埋める自己修復作用を呈する。

3

【0011】たとえば、めっき鋼板表面に形成されたチ 10 タン系皮膜は、酸化物〔TiO』〕や水酸化物〔Ti(O H)』〕が複合した皮膜である。ミクロ的にみて皮膜厚みが極端に不足する部分やビンホール等の皮膜欠陥部では下地鋼が露出し、腐食の起点になりやすい。この点、従来のクロム系皮膜では可溶性の6価Crが皮膜欠陥部に難溶性3価Cr化合物として析出することにより自己修復作用が発現するが、チタン系皮膜では自己修復作用を期待できない。皮膜厚みを増加することによって皮膜欠陥部を少なくできるが、硬質で延性に乏しいチタン系皮膜は化成処理された鋼板を成形加工する際に鋼板の伸びに追従できず、クラック、カジリ等の欠陥が化成処理皮膜に生じやすくなる。

【0012】これに対し、X。TiF。(X:アルカリ金属、アルカリ土類金属又はNH。n=1又は2)、TiF。等のフッ化物を共存させると、フッ化物が化成処理皮膜から溶出しTiF。²-+4H。O→Ti(OH)。+6F-等の反応によって難溶性の酸化物又は水酸化物となって皮膜欠陥部に再析出し、自己修復作用を呈する。フッ化物としては、酸化物又は水酸化物となる金属と同種又は異種の何れであってもよい。また、バルブメタル 30としてMo、W又はVを選択するとき、これら6価酸素酸塩の中には可溶性を示す塩も存在し、自己修復作用を呈するものもある。そのため、化成処理皮膜に含ませるフッ化物に加わる制約が緩和される。

[0013]

【実施の形態】化成処理される原板としては、電気めっき法、溶融めっき法、蒸着めっき法で製造された亜鉛又は亜鉛合金めっき鋼板が使用される。亜鉛合金めっきには、 Zn-Al, Zn-Mg, Zn-Ni, Zn-Al-Mg等がある。また、溶融めっきした後で合金化処理 40を施した合金化亜鉛めっき鋼板も化成処理用原板として使用できる。

【0014】化成処理は塗布型又は反応型の何れであってもよいが、反応型化成処理では処理液の安定性を維持する上からp Hを若干低く調整する。以下の説明では、バルブメタルとしてT i を例に採っているが、T i 以外のバルブメタルを使用する場合も同様である。化成処理液は、T i ソースとして可溶性のハロゲン化物や酸素酸塩を含む。T i のフッ化物はT i ソース及びF ソースとしても有効であるが、 $(NH_*)F$ 等の可溶性フッ化物を

Fソースとして化成処理液に別途添加する場合もある。 具体的なTiソースとしては、 K_nTiF_s (K:Tルカリ金属又はアルカリ土類金属,n:1又は2), $K_1[TiO(COO)_1]$,(NH_1), TiF_s , $TiCI_1$, $TiOSO_4$, $Ti(SO_4)_2$, $Ti(OH)_4$ 等がある。これらTi ソースは、化成処理液を塗布した後で乾燥・焼付けするときに所定組成の酸化物又は水酸化物とフッ化物からなる化成処理皮膜が形成されるように各成分の配合比率が選定される。

【0015】Tiソースを化成処理液中にイオンとして安定的に維持する上で、キレート作用のある有機酸を添加することが好ましい。有機酸を添加する場合、金属イオンをキレート化して化成処理液を安定させることから、有機酸/金属イオンのモル比が0.02以上となる添加量に定められる。有機酸としては、酒石酸、タンニン酸、クエン酸、蓚酸、マロン酸、乳酸、酢酸等が挙げられる。なかでも、酒石酸等のオキシカルボン酸やタンニン酸等の多価フェノール類は、処理液を安定化させると共に、フッ化物の自己修復作用を補完する作用も呈し、塗膜密着性の向上にも有効である。可溶性又は難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩を化成処理皮膜に含ませるため、各種金属のオルソリン酸塩やボリリン酸塩を添加してもよい。

【0016】可溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩は、化成処理皮膜から溶出して皮膜欠陥部に溶出し、下地鋼のZn,Al等と反応して不溶性リン酸塩を析出することによって、チタンフッ化物の自己修復作用を補完する。また、可溶性リン酸塩が解離する際に雰囲気が若干酸性化するため、チタンフッ化物の加水分解、ひいては難溶性チタン酸化物又は水酸化物の生成が促進される。可溶性リン酸塩又は複合リン酸塩を生成する金属にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、Mn等があり、各種金属リン酸塩又は各種金属塩と燐酸、ポリ燐酸、リン酸塩として化成処理液に添加される。

【0017】難溶性の金属リン酸塩又は複合リン酸塩は、化成処理皮膜に分散し、皮膜欠陥を解消すると共に皮膜強度を向上させる。難溶性リン酸塩又は複合リン酸塩を形成する金属にはA1、Ti、Zr、Hf、Zn等があり、各種金属リン酸塩又は各種金属塩と燐酸、ボリ燐酸、リン酸塩として化成処理液に添加される。

【0018】亜鉛合金系めっき鋼板のうちA1を含むめっき層が形成されためっき鋼板では黒変色が発生しやすいが、この場合にFe,Co,Niから選ばれた1種又は2種以上の金属塩を皮膜に存在させることにより黒変色を防止できる。また、厳しい加工等によってめっき層に大きなクラックが生じたものでは、フッ化物、リン酸塩の自己修復作用だけでは不充分な場合が生じる。この場合には、Mo,Wの可溶性6価酸素酸塩を皮膜中に多量存在させることにより、6価クロムと同様の作用を発50現させてめっき層のクラックを補修し、耐食性を向上さ

ある。

サる

【0019】化成処理液には、潤滑性の向上に有効なり ックスを化成処理皮膜に含ませるため、フッ素系、ポリ エチレン系、スチレン系等の有機ワックスやシリカ、二 硫化モリブデン、タルク等の無機質潤滑剤等を添加する こともできる。低融点の有機ワックスは、皮膜乾燥時に 表面にブリードし、潤滑性を発現すると考えられる。高 融点有機ワックスや無機系潤滑剤は、皮膜中に分散状態 で存在するが、処理皮膜の最表層では島状分布で皮膜表 られる。

【0020】調製された化成処理液をロールコート法. スピンコート法、スプレー法等で化成処理用原板に塗布 し、水洗することなく乾燥することによって、耐食性に 優れた化成処理皮膜が亜鉛めっき層又は亜鉛合金めっき 層の表層に形成される。化成処理液の塗布量は、十分な 耐食性を確保するため1mg/m³以上のバルブメタル 付着量となるように調整することが好ましい。

【0021】形成された化成処理皮膜を蛍光X線、ES CA等で元素分析すると、化成処理皮膜に含まれている 20 できる。 O及びF 濃度が測定される。測定値から算出した濃度比 F/Q(原子比率)と耐食性との関係を調査したとこ ろ、濃度比F/O(原子比率)1/100以上で皮膜欠 陥部を起点とする腐食の発生が大幅に減少した。これ は、自己修復作用のあるチタンフッ化物が十分な量で化 成処理皮膜中に含まれていることによるものと推察され*

* る。化成処理皮膜は、常温で乾燥することもできるが、 連続操業を考慮すると50℃以上に保持して乾燥時間を 短縮することが好ましい。ただし、200℃を超える乾 燥温度では、化成処理被膜に含まれている有機成分が熱 分解し、有機成分で付与された特性が損なわれることが

【0022】化成処理皮膜を形成した後、更に耐食性に 優れた有機皮膜を形成することもできる。この種の皮膜 として、たとえばウレタン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリ 面に露出することによって潤滑性が発現するものと考え 10 エチレン、ポリプロピレン,エチレン-アクリル酸共重 合体等のオレフィン系樹脂、ポリスチレン等のスチレン 系樹脂、ポリエステル、或いはこれらの共重合物又は変 性物,アクリル系樹脂等の樹脂皮膜を膜厚0.1~5μ mで化成処理皮膜の上に設けると、クロメート皮膜を凌 駕する高耐食性が得られる。或いは、導電性に優れた樹 脂皮膜を化成処理皮膜の上に設けることにより、潤滑性 が改善され、溶接性も付与される。この種の樹脂皮膜と しては、たとえば有機樹脂エマルジョンを静電霧化して 塗布する方法(特公平7-115002号公報)で形成

[0023]

【実施例】Tiソース及びFソースを配合し、場合によ っては各種金属化合物、有機酸、リン酸塩を添加し、表 1の組成をもつ化成処理液を調合した。

[0024]

表1:実施例で使用した化成処理液の浴組成

試験	Tiソース	:	ド ソー	ス	リン酸塩ソ	ース	有機首	t	他の全異な	Ħ	X
番号	Ti塩	Ti 達度	フッ化物	F 議度 (g/1)	リン酸塩	P读度 (g/1)	有機酸	液皮 (g/1)		设度 (g/1)	分
1	(NH.),Tif.	20	(Ti 塩)	47.5	н,ро,	40	タンニン酸	4		_	
2	(NH_),Tif,	12	(Ti 塩)	28.5	Mn(H,PO.),	16.9	酒石酸	15	Mn(リン酸塩)	Mn:15	
3	K,Tif,	10	(Tri塩)	23.8	(NH.)H.PO.	5	クエン酸	2	(NH.).Mo7Om	Mo: 3	*
4	K,[TiO(COO),]	15	(NH4) F	15	MgHPO	24	(Ti 塩)	27.6	Mg(リン酸塩)	Mg:19	発明
5	(NH.),Tif.	30	(Ti 塩x)	71.3	H₃PO₄	50	タンニン酸	5.	Co(NO ₃) ₂	Co: 1	94
6	TiOSO.	60	(NH ₄) f	5	(NH,)H,PO,	20	酒石酸	10	Ak(no.),	Al: 3	
7	(NH.),Tif.	10	(Ti塩)	23.8	-	_	酒石酸	10	-	_	
8	Tioso4	20	_	-	Н,РО,	6	_	-	Mg(NO3)3	Mg: 3	比
9			(NH ₄) F	10	H,PO,	20	タンニン酸	2	Mg(NO ₃),	Mg: 5	較例

【0025】化成処理用原板としては、板厚0.5m m, 片面当りめっき付着量20g/m²の電気亜鉛めっ き鋼板及び板厚が0.5mmで片面当りめっき付着量5~50~っき鋼板を脱脂,酸洗することにより化成処理用原板を

0g/m'のZn-6質量%Al-3質量%Mgの合金 めっき層が形成された溶融めっき鋼板を使用した。各め

8

用意した。表1の化成処理液を亜鉛めっき鋼板に塗布し、水洗することなく電気オーブンに装入し、板温50~200℃で加熱乾燥した。比較材として、市販のクロメート処理液(ZM-3387:日本バーカライジング株式会社製)を亜鉛めっき鋼板に塗布し、同様に水洗せずに板*

* 温 1 5 0 ℃で加熱乾燥した。亜鉛めっき層の表面に形成された化成処理皮膜を分析したところ、表 2 に示す濃度で各成分が含まれていた。

[0026]

表2:生成した化成処理皮膜の組成

					·			
処理液	原板の	Ti 付着量	化	式処理 战	膜の元	素濃度	(原子%)	区分
No.	種類	(mg/m ³)	Ti	0	F	P	他の金属*	分
1	A	42	4	70	14	12	_	
•	В	38	4	71	13	12	_	
2	A	31	4	68	14	9	Mn: 5	
	В	34	4	69	13	9	Mn: 5	
3	A	15	7	54	33	5	Mo: 1	本
3	В	16	7	53	34	5	Mo: 1	1
4	A	44	8	78	3	8	Mg: 8	発
3	В	42	3	78	3	8	Mg: 8	鲷
5	A	54	5	63	19	12	Co: 1	"
	В	58	5	66	15	13	Co: 1	94
6	A	72	9	84	1	5	Al: 1	
	В	· 70	9	83	2	5	Al: 1	
7	A	30	10	47	43	-	-	
1	В	27	10	49	41	-		
8	A	51	18	70	-	7	Mg: 5	
	В	49	19	69	-	7	Mg: 5	
9	A	(P: 30)	_	69	11	15	Mg: 5	比
	В	(P: 32)	_	67	13	15	Mg: 5	教例
10	クロメー	ト処理(Cr:	10 mg/	/m²)				,,
11	クロメー	ト処理(Cr:	50 mg/	/m²)				

原板の種類 A:電気亜鉛めっき銅板 B: Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板 他の金属としては、原板に含まれている Zn, Zn-Al-Mg を含まず (ただし 試楽で添加している場合は記載)

皮膜中の原板元素は、電気亜鉛めっき鋼板では Zn:1~3 質量%, Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板では Zn:1~3 質量%, Al 及び Mg:0.1~0.5 質量%

【0027】化成処理された各亜鉛めっき鋼板から試験片を切り出し、平坦部及び加工部の腐食試験に供した。平坦部の腐食試験では、試験片の端面をシールし、JIS Z2371に準拠して35℃の5%NaC1水溶液を噴霧した。塩水噴霧を24,72,120時間継続した後、試験片表面に発生した白錆を観察した。試験片表面に占める白錆の面積率が5%以下を⑩,5~10%を○,10~30%を△,30~50%を▲,50%以上を×として平坦部の耐食性を評価した。

【0028】加工部の腐食試験では、めっき層に生じたが形成された亜鉛めっき層は、樹脂塗膜に対しても優れ クラックを介した下地鋼露出部と健全なめっき層との面 た密着性を呈した。リン酸塩を含まない試験番号7であ 積比率が1:5になるように試験片を180度曲げ加工 50 っても、試験時間が短い場合に比較的良好な耐食性が得

した後、同様な塩水噴霧を24,48時間継続した。そ40 して、加工部表面に発生した白錆の面積を測定し、加工部表面に占める白錆の面積率が5%以下を◎,5~10%を○,10~30%を△,30~50%を▲,50%以上を×として加工部の耐食性を評価した。

【0029】表3の調査結果にみられるように、本発明に従って形成された試験番号1~6の化成処理皮膜は、平坦部及び加工部共に従来のクロメート皮膜を凌駕する優れた耐食性を呈することが判る。また、化成処理皮膜が形成された亜鉛めっき層は、樹脂塗膜に対しても優れた密着性を呈した。リン酸塩を含まない試験番号7であっても、試験時間が短い場合に比較的良好な耐食性が得

られた。他方、可溶性のチタンフッ化物を含まない試験 * 験番号9 (比較例)では、平坦部、加工部共に耐食性が 番号8(比較例)では、加工部に生じた皮膜欠陥部を起

低下していた。

10

点とする腐食が観察された。チタン化合物を含まない試* [0030]

表 3 : 各 化 成 処 理 鋼 板 の 耐 食 性

		J= 1.1	r 				<u> </u>	
試験	処理液	焼付 湿度	平均	世帯の白蟒発	生率	加工部の	纳 発生率	X
No.	No.	(3)	24 時間後	72 時間後	120 時間後	24 時間後	48 時間後	分
1A	1	150	0	0	0	0	0	
1B	•	100	0	0	0	0	0	
2A	2	80	0	0	0	0	0	
2B			0	0	0	0	0	
3A	3	200	0	0	0	0	0	
3B		200	0	0	0	0	0	*
4A	4	120	0	0	0	0	0	発
4B	•	120	0	0	Ο,	0	0	鄸
ăΑ		100	0	0	0	0	0	991
бB	5	100	0	0	0	0	0	
6A	6	100	0	0	0	0	0	
6B	0	100	0	0	0	0	0	
7A	7	120	0	×	×	0	A	
7B	,	120	0	A	×	0	A	
A.B	8	150	. 0	0	Δ.	A	×	
8B	•	190	O	0	0	×	×	
9A		100	×	×	×	×	×	
9B	9	100	A	×	×	×	×	比
10A	10	150	0	Δ	×	0	×	較
10B	10	150	0	×	×	Δ	×	例
11A	.,,	150	0	0	0	A	×	
11B	11	150	O	0	0	0	Δ	

[0031]

【実施例2】表4の化成処理液を使用し、実施例1と同 様に電気亜鉛めっき鋼板及びZn-6%A1-3%Mg 合金めっき鋼板を化成処理した。めっき層表面に形成さ

れた化成処理皮膜を分析したところ、表5に示す濃度で 各成分が含まれていた。

[0032]

12

表4:実施例で使用した化成処理液の浴組成

			,							
林林	パルプメタ	アルソース	F ソ-	-ス	リン酸塩ン	ノース	有機	收	他の金属	塩
番号	パルブメタル塩	パルプメタル 濃度 (g/1)	フッ化物	F 達皮 (g/1)	リン酸塩	P適度 (g/1)	有機酸	造度 (g/1)		遺座 (g/1)
1	(NH ₄) ₂ Z _T F ₄	10	(Zr 塩)	12.5	H,PO.	6	酒石酸	10	_	_
2	Zr(SO.),	8	NH₄F	15	Mn(H ₂ PO ₄) ,	7.9	酒石酸	5	Mn(リン酸塩)	Mn: 7
3	Na ₂ WO ₄ (NH ₄) ₂ TiF ₆	20 1	(Ti 塩)	2.4	H₃PO₄	30	修改	8	_	_
4	Tiso ₄ VF ₄	20 10	(V 塩)	15	MgHPO.	12	タンニン酸	5	Mg(リン酸塩)	Mg:9.3
5	K₃NbF₁	16	(MP 禪)	22.6	H ₂ PO ₄	20	御数	15	-	_
6	K,(M0O,F,)	20	(Mo塩)	15.8	(NH.)H.PO.	15	酒石酸	10	-	-
7	H ₂ TiF ₆ V ₈ O ₆	2 20	(Ti 塩)	4.8	(NH.)H.PO.	10	酒石酸	20	-	-
8	(NH ₂)VO ₃ Na ₂ (M ₀ O ₂ F ₄)	5 5	(Ma 塩)	3.7	(NH.)H.PO.	5	クエン酸	5	-	-

[0033]

表5:生成した化成処理皮膜の組成

処理液	原板の	バルブメタル	化成処理皮	膜の	元素温	度()	原子%)
No.	種類	付着量 (mg/m²)	バルブメタル	0	F	Р	他の金属
1	A	Zr: 52	Zr: 5	65	22	8	_
-	В	Zr: 49	Zr: 5	64	23	8	_
2	A	Zr: 41	Zr: 2	74	13	7	Mn: 4
	В	Zr: 43	Zr: 2	76	11	7	Mn: 4
3	A	W: 40 Ti: 7	W: 2 Ti: 0.5	80	1.5	16	_
3	В	W: 40 T1: 7	W: 2 Ti: 0.5	79	1.5	15	_
4	A	Ti: 44 V: 21	Ti: 6 V: 3	70	9	6	Mg: 6
4	В	Ti: 42 V: 20	Ti: 6 V: 3	69	10	6	Mg: 6
5	A	Nb: 61	Nb: 3	64	21	12	_
	В	Nb: 64	Nb: 3	66	19	12	_
6	A	Mo: 51	Mo: 5	71	18	11	
	В	Mo: 49	Ma: 5	74	10	11	_
. 7	A	Ti: 1.9 V: 31	Ti: 1 V: 10	76	5	8	_
	В	Ti: 1.8 V: 30	Ti: 1 V: 10	77	4	8	_
8	A	Mo: 21 V:20	Mo: 3 V:6	77	7	7	_
0	В	Mo: 20 V:22	Mo: 3 V:6	78	8	7	-

原板の種類 A:電気亜鉛めっき鋼板 B: Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板 他の金属としては、原板に含まれている Zn, Zn-Al-Mg を含まず (ただし試 薬で添加している場合は記載)

皮膜中の原板元素は、電気亜鉛めっき鋼板では $Zn:1\sim3$ 質量%。Zn-6%Al-3 %Mg 合金めっき鋼板では $Zn:1\sim3$ 質量%。Al 及び $Mg:0.1\sim0.5$ 質量%

験結果にみられるように、本発明に従って化成処理され *耐食性を呈した。

13

た亜鉛めっき鋼板は、何れも平坦部、加工部共に優れた* 【0035】

表 6	:	各	化	成	夗	理	翻	板	Ø	备	含	14:
-----	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	-----

試験	処理液	焼付 温度	平均	旦部の白錆発	生率	加工部の日	自第発生率
No.	No.	(元)	24 時間後	72 時間後	120 時間後	24 時間後	48 時間後
1A	1	70	0	O	0	0	0
1В	1	70	0	0	0	0	0
2A	2	170	0	0	0	0	0
2B	Z	170	0	0	0	0	0
3A	3	120	0	0	0	0	0
3B	3	120	.0	0	0	0	0
4A	4	130	0	0	0	0	0
4B	4	130	0	0	0	0	0
δA	5	100	0	0	0	0	0
5B	3	100	0	0	0	0	0
6A	6	180	0	0	0	0	0
6B		180	0	0	0	0	0
7A	7	100	0	0	0	0	0
7B		120	0	0	0	0	O
8A	8		0	0	0	0	0
8B	8	150	0	0	0	0	0

[0036]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の化成処 存した化成処理皮膜で覆われているため、難溶性の金属 酸化物又は水酸化物が環境遮断機能を呈し下地鋼の腐食 を防止すると共に、可溶性のフッ化物が自己修復作用を 呈する。そのため、成形加工等で欠陥が導入された化成 処理皮膜であっても溶出したフッ化物の再析出によって※

※自己修復されるため、皮膜欠陥部を介して下地鋼が露出 することがなくなり、優れた耐食性が維持される。更 理鋼板は、金属の酸化物又は水酸化物及びフッ化物が共 30 に、リン酸塩又は複合リン酸塩を含ませることにより耐 食性が一層向上し、従来のクロメート皮膜に匹敵する優一 れた耐食性を呈する。しかも、環境に悪影響を及ぼしか ねないCrを含まない化成処理皮膜であることから、従 来のクロメート処理鋼板に代わる材料として広範な分野 で使用される。

【手続補正書】

【提出日】平成14年1月24日(2002.1.2 4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板 を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタル の酸化物又は水酸化物、及びフッ化物が共存する化成処 理皮膜が基材表面に形成されており、化成処理皮膜に含 まれるO及びFの濃度比F/Oが原子比率で1/100 以上であることを特徴とする耐食性に優れた化成処理鋼

【請求項2】 バルブメタルがTi、Zr、Hf、V. Nb, Ta, Mo, Wから選ばれた1種又は2種以上で ある請求項1記載の化成処理鋼板。

【請求項3】 請求項1記載の化成処理皮膜が更に可溶 性又は不溶性金属のリン酸塩又は複合リン酸塩を含む化 成処理鋼板。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

*

【補正方法】変更

【補正内容】

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、バルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存した化成処理皮膜とすることにより、耐食性が格段に改善された化成処理鋼板を提供することを目的とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

*【補正方法】変更【補正内容】

【0007】本発明の化成処理鋼板は、その目的を達成するため、亜鉛めっき鋼板又は亜鉛合金めっき鋼板を基材とし、酸化物が高い絶縁抵抗を示すバルブメタルの酸化物又は水酸化物とフッ化物が共存する化成処理皮膜が基材表面に形成されており、化成処理皮膜に含まれる〇及びFの濃度比F/〇が原子比率で1/100以上であることを特徴とする。バルブメタルとしては、Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta,Mo,W等がある。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7

識別記号

FI

テーマコート (参考)

C 2 3 C 22/53

28/00

C 2 3 C 22/53

28/00

С

(72)発明者 松野 雅典

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社技術研究所内

(72)発明者 中野 忠

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社技術研究所内

(72)発明者 有吉 康実

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社技術研究所内

(72)発明者 武津 博文

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式

会社技術研究所内

Fターム(参考) 4F100 AA04B AA05B AA17B AA21B

AA278 AB03A AB18A AB31A

BAO2 BAO3 BAO7 EH46 EH71A

JB02 YY00B

4K026 AA02 AA22 BA03 BB08 CA16

CA18 CA23 CA24 CA28 CA36

CA38 DA02 EB11

4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA17

BA20 BA21 BB03 BB04 BC02

CA11 CA13 CA16 CA18 CA42

CA53 CA62

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

2002-194558

(43) Date of publication of application: 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C23C 22/34 B32B 9/00 B32B 15/04 B32B 15/18 C23C 22/36 C23C 22/53 C23C 28/00

(21)Application number: 2001-183044

(71)Applicant: NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing:

18.06.2001

(72)Inventor: UEDA KOICHIRO

MORIKAWA SHIGEYASU MATSUNO MASANORI NAKANO TADASHI ARIYOSHI YASUMI TAKETSU HIROBUMI

(30)Priority

Priority number : 2000314677

Priority date: 16.10.2000

Priority country: JP

(54) CHEMICAL CONVERSION COATED STEEL SHEET SUPERIOR IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical conversion coated steel sheet of which the corrosion resistance is remarkably improved, by making fluoride coexist with oxide or metalhydroxide in the chemical conversion coating.

SOLUTION: This chemical conversion coated steel sheet has the chemical conversion coating, which is formed on the surface of a base material of galvanized steel sheet or zinc alloy plated steel sheet, and in which fluoride coexists with oxide or hydroxide, of valve metals such as Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, or W. Oxide or hydroxide and fluoride included in the chemical conversion coating is preferably adjusted so as to have a concentration ratio F/O (an atom ratio) of 1/100 or more. The chemical conversion coating can include soluble or hardly soluble metal phosphate or compound phosphate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]

[Patent number]
[Date of registration]

3302684

26.04.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The chemical conversion steel plate excellent in the corrosion resistance which uses a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate as a base material, and is characterized by forming in a base material front face the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal in which insulation resistance with expensive oxide is shown coexist.

[Claim 2] The chemical conversion steel plate according to claim 1 which is one sort as which bulb metal was chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W, or two sorts or more.

[Claim 3] The chemical conversion steel plate according to claim 1 whose ratio-of-concentration F/O of O and F which are contained in a chemical conversion coat is 1/100 or more at the rate of an atomic ratio.

[Claim 4] The chemical conversion steel plate with which a chemical conversion coat according to claim 1 contains the phosphate or compound phosphate of fusibility or an insoluble metal further.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[000]

[Industrial Application] This invention relates to the chemical conversion steel plate with which the coat excellent in corrosion resistance was formed.

0002

[Description of the Prior Art] Although the galvanized steel sheet which performed a galvanization, zinc alloy plating, etc. as corrosion resistance good steel materials is used abundantly, if a galvanized steel sheet is left for a long period of time in a humid ambient atmosphere, as easily particle scattering ambient atmosphere, a sea salt particle scattering ambient atmosphere, etc., white rust will be generated on a steel plate front face, and an appearance will deteriorate. A great burden is placed on processing of the effluent containing Cr ion although generating of white rust can be prevented by carrying out chromate treatment of the galvanized steel sheet. Then, the chemical conversion approach of Cr free-lancer who used drug solutions, such as a titanium system, a zirconium system, a molybdenum system, and a phosphate system, is examined.

[0003] For example, by the molybdenum system, partial reduction of the approach (JP,51–2419,B) and 6 ** molybdic-acid compound which carry out immersion processing of the galvanization steel materials, and form a rust-proofing coat in the water solution containing the magnesium or the calcium salt of a molybdic acid is carried out, and there is the approach (JP,6-146003,A) of applying to a steel-materials front face the processing liquid which adjusted the ratio of 6 ** molybdenum / all molybdenum to 0.2-0.8 etc. By the titanium system, the titanium compound content coat excellent in corrosion resistance is formed by applying and carrying out stoving of the processing liquid containing a sulfuric-acid titanium water solution and phosphoric acid to various plating steel plates (JP,11-61431,A).

0004

[Problem(s) to be Solved by the Invention] a chromium system coat — trivalence — it is the coat which consists of an oxide which Cr and 6 ** Cr compounded, and a hydroxide. Poorly soluble trivalent Cr compound Cr203 grade presents an atmospheric isolation function, and prevents the corrosion of a base material. On the other hand, a 6 ** Cr compound serves as oxygen acid anions, such as Cr2072—; is eluted from a chemical conversion coat, carries out a reduction reaction with the steel plate outcrop produced in processing etc., and re-deposits as a poorly soluble trivalent Cr compound. Self-repair of the chemical conversion coat is carried out by deposit of a trivalent Cr compound, and the outstanding corrosion prevention operation is discovered.

coat defective part.

[0005] However, in coats, such as a titanium system proposed as what is replaced with a chromium system coat, a zirconium system, and a phosphate system, an outstanding self-repair operation which is seen by the chromium system coat is not acquired. For example, although formed as a continuation coat which consists of an oxide which has a barrier operation like a chromium system coat, or a hydroxide, since a titanium system coat is poorly soluble unlike a chromium system coat, it does not have **** in a self-repair operation. Therefore, it is not effective in control of the corrosion on the basis of the coat defective part produced on the

occasions, such as the time of chemical conversion, and fabrication. Other Cr free coats have a weak self-repair operation like a titanium system coat, and its corrosion depressor effect is inadequate.

.

9000

[Means for Solving the Problem] this invention is thought out that such a problem should be solved and aims at offering the chemical conversion steel plate with which corrosion resistance was markedly alike with the steel plate and has been improved by considering as the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal coexisted.

[0007] In order that the chemical conversion steel plate of this invention may attain the purpose, it uses a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate as a base material, and is characterized by forming in a base material front face the chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal in which insulation resistance with expensive oxide is shown coexist. As a bulb metal, there are Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, etc. When a fluoride is included so that ratio-of-concentration F/O of O and F which are contained in a chemical conversion coat may become 1/100 or more at the rate of an atomic ratio, a self-repair operation of a fluoride reason becomes remarkable.

[0008] A chemical conversion coat can contain fusibility, poorly soluble metallic phosphate, or compound phosphate further. As the metallic phosphate or the compound phosphate of fusibility, there are salts, such as alkali metal, alkaline earth metal, and Mn. As poorly soluble metallic phosphate or poorly soluble compound phosphate, there are salts, such as aluminum, Ti, Zr, Hf, and Zn.

6000

[Function] The chemical conversion steel plate of this invention is making the oxide or hydroxide, hydroxide of bulb metal is formed in the steel plate front face as a continuation coat, in an actual corrosion depressant action is not expectable. Then, in this invention, the self-repair operation is given to the chemical conversion coat by making the fusibility fluoride of bulb metal live together. are used. The coat which consists of the oxide or hydroxide of bulb metal works as a resistor to the front face of the substrate steel exposed from the coat defective part, it turns into a poorly Consequently, the elution (corrosion) of the metal component from substrate steel is prevented. chemical conversion coat, generating of the coat defect at the time of chemical conversion and soluble oxide or a hydroxide, re-deposits, and presents the self-repair operation which buries a migration of an electron, and the reduction reaction (oxidation reaction with substrate steel) by high insulation resistance, and one sort of Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W or two sorts or more Especially the tetravalent compound of IV group A elements, such as Ti, Zr, and Hf, is a stable and fluoride of bulb metal live together. Bulb metal points out the metal which an oxide shows fabrication is not avoided. In a coat defective part, since substrate steel is exposed, expected After the fluoride of bulb metal begins to melt into the moisture in an ambient atmosphere, on [0010] Although it acts effectively as a resistor to an electronic transition when the oxide or the dissolved oxygen contained in the moisture in an ambient atmosphere is suppressed. compound, and it is a suitable coat component from forming the outstanding coat.

[0011] For example, the titanium system coat formed in the plating steel plate front face is a coat which the oxide [TiO2] and the hydroxide [Ti (OH)4] compounded. In coat defective parts which see in micro and run short of coat thickness extremely, such as a part and a pinhole, substrate steel is exposed and the origin of corrosion is easy to come. Although a self-repair operation is discovered in this point and the conventional chromium system coat when 6 ** Gr of fusibility deposits as a poorly soluble trivalent Cr compound in a coat defective part, a self-repair operation is not expectable in a titanium system coat. Although a coat defective part can be lessened by increasing coat thickness, in case a titanium system coat lacking in ductility hard carries out fabrication of the steel plate by which chemical conversion was carried out, it cannot follow the elongation of a steel plate, but defects, such as a crack and galling, become easy to produce it in a chemical conversion coat.

[0012] On the other hand, if the fluoride of XnTiF6 (X: alkali metal, alkaline earth metal or NH [4], n= 1, or 2) and TiF4 grade is made to live together, it is eluted from a chemical conversion

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

בייסיי ייייסטים מששייו שמן נייסססדסי שמסשי וס

repair operation. As a fluoride, you may be the metal used as an oxide or a hydroxide, congener, or any of a different kind. Moreover, when choosing Mo, W, or V as a bulb metal, the salt which coat, and by reactions, such as TiF62-+4H2 O->Ti(OH)4+6F-, a fluoride will turn into a poorly shows fusibility also exists in these 6 ******** and there are some which present a selfsoluble oxide or a hydroxide, will re-deposit in a coat defective part, and will present a selfrepair operation. Therefore, the constraint which joins the fluoride included in a chemical conversion coat is eased.

zinc or the zinc alloy plating steel plate manufactured by electroplating, the hot-dipping method, and the vacuum evaporationo galvanizing method is used. There are Zn-aluminum, Zn-Mg, Znnickel, Zn-aluminum-Mg, etc. in zinc alloy plating. Moreover, after carrying out hot dipping, the [Embodiment of the Invention] As a negative by which chemical conversion is carried out, the alloying galvanized steel sheet which performed alloying processing can also be used as a negative for chemical conversion.

stably as ion in chemical conversion liquid. Since a metal ion is chelated and chemical conversion added in chemical conversion liquid by using fusibility fluorides, such as F (NH4), as F source. As liquid is stabilized when adding an organic acid, the mole ratio of an organic acid/metal ion is set citric acid, oxalic acid, a malonic acid, a lactic acid, an acetic acid, etc. are mentioned. Especially they also present the operation which complements a self-repair operation of a fluoride, and are ratio of each component is selected so that the chemical conversion coat which consists of the to the addition which becomes 0.02 or more. As an organic acid, a tartaric acid, a tannic acid, a Although the fluoride of Ti is effective also as Ti source and the F source, it may be separately reaction type chemical conversion, pH is low adjusted a little from from [when maintaining the effective also in improvement in paint film adhesion while polyhydric phenols, such as hydroxy the concrete Ti source, there are KnTiF6 (K: alkali metal or alkaline earth metal, n:1, or 2), K2 [0015] It is desirable to add an organic acid with a chelate effect, when maintaining Ti source fusibility, poorly soluble metallic phosphate, or compound phosphate in a chemical conversion burning these Ti source after it applies chemical conversion liquid, the rate of a compounding [TiO(COO)2]2(NH4) TiF6, TiCl4, TiOSO4 and Ti (SO4)2, and Ti(OH)4 grade. When drying and acid, such as a tartaric acid, and a tannic acid, stabilize processing liquid. In order to include [0014] Although chemical conversion may be any of a spreading mold or a reaction type, in conversion liquid contains the halogenide and oxygen acid salt of fusibility as the Ti source. following explanation, it is also the same as when using bulb metal other than Ti. Chemical stability of processing liquid]. Although Ti is taken for the example as a bulb metal in the oxide or hydroxide, and fluoride of a predetermined presentation may be formed. coat, orthophosphate and the polyphosphate of various metals may be added.

atmosphere may acidify a little, generation of hydrolysis of a titanium fluoride as a result a poorly soluble titanic-acid ghost, or a hydroxide is promoted. There are alkali metal, alkaline earth metal, 0016] The metallic phosphate or the compound phosphate of fusibility is eluted from a chemical conversion coat, is eluted in a coat defective part, and complements a self-repair operation of a titanium fluoride by reacting with Zn of substrate steel, aluminum, etc. and depositing insoluble added by chemical conversion liquid as various metallic phosphate or various metal salts, and Mn, etc. in the metal which generates fusibility phosphate or compound phosphate, and it is phosphate. Moreover, in case fusibility phosphate dissociates, in order that an ambient phosphoric acid, polyphosphoric acid and phosphate.

phosphate, and it is added by chemical conversion liquid as various metallic phosphate or various are aluminum, Ti, Zr, Hf, Zn, etc. in the metal which forms poorly soluble phosphate or compound poorly soluble compound phosphate raises a film strength while canceling a coat defect. There [0017] It distributes to a chemical conversion coat, and poorly soluble metallic phosphate or metal salts, and phosphoric acid, polyphosphoric acid and phosphate.

which the plating layer which contains aluminum among zinc alloy system plating steel plates was metal salts chosen from Fe, Co, and nickel in this case exist in a coat. Moreover, the case where formed, a black discoloration color can be prevented by making one sort or two sorts or more of [0018] Although it is easy to generate a black discoloration color in the plating steel plate in

what the big crack produced in the plating layer is inadequate only in a self-repair operation of a hexavalent chromium is made to discover, the crack of a plating layer is repaired, and corrosion fluoride and phosphate arises by severe processing etc. In this case, by recognizing abundant existence of the fusibility 6 ******* of Mo and W into a coat, the same operation as

distribution in a coat, they are considered that lubricity is discovered by exposing to a coat front [0019] In chemical conversion liquid, since a wax effective in lubricative improvement is included conversion liquid, it is desirable to adjust so that it may become two or more 1 mg/m bulb metal talc, etc. can also be added. Bleeding of the organic wax of a low-melt point point is carried out [0020] The chemical conversion coat excellent in corrosion resistance is formed in the surface chemical conversion liquid to the negative for chemical conversion, and rinsing it with the roll system, a polyethylene system, and a styrene system, a silica and molybdenum disulfide, and to a front face at the time of coat desiccation, and it is thought that lubricity is discovered. in a chemical conversion coat, minerals lubricant, such as organic waxes, such as a fluorine of a galvanization layer or a zinc alloy plating layer by drying without applying the prepared Although a high-melting organic wax and inorganic system lubricant exist in the state of coat method, a spin coat method, a spray method, etc. As for the coverage of chemical face by island-shape distribution in the outermost layer of a processing coat. coating weight in order to secure sufficient corrosion resistance.

chemical conversion coat by 0.1-5 micrometers of thickness, the high corrosion resistance which desirable to hold at 50 degrees C or more, and to shorten the drying time. However, in the drying [0022] After forming a chemical conversion coat, the organic coat which was further excellent in exceeds a chromate film will be acquired. Or by preparing the resin coat excellent in conductivity polyethylene, polypropylene, and an ethylene-acrylic-acid copolymer, and polystyrene, polyester, generating of the corrosion on the basis of a coat defective part decreased sharply by 1/100 or on a chemical conversion coat, lubricity is improved and weldability is also given. It can form by the approach (JP,7-115002,B) of carrying out electrostatic atomization and applying an organic conversion coat will be measured. When the relation between ratio-of-concentration F/O (rate corrosion resistance can also be formed. As this kind of a coat, if resin coats, such as styrene resin, such as olefin system resin, such as for example, urethane system resin, an epoxy resin, of an atomic ratio) computed from measured value and corrosion resistance was investigated, fluorescence X rays, ESCA, etc., O and F concentration which are contained in the chemical conversion coat pyrolyzes, and the property given by the organic component may be spoiled. these copolymerization objects or a denaturation object, and acrylic resin, are prepared on a conversion coat in sufficient amount. Although it can also dry in ordinary temperature, when depended on the titanium fluoride with a self-repair operation being contained in a chemical continuation operation is taken into consideration, as for a chemical conversion coat, it is more ratio-of-concentration F/O (rate of an atomic ratio). This is imagined to be what is temperature exceeding 200 degrees C, the organic component contained in the chemical [0021] If elemental analysis of the formed chemical conversion coat is carried out by resin emulsion as this kind of a resin coat, for example.

Example] Ti source and F source were blended, various metallic compounds, an organic acid, and phosphate were added depending on the case, and chemical conversion liquid with the presentation of Table 1 was prepared.

הייאיו והייאסטים מששיתו שמן עימססרנו שממשישה

は、金倉をから、との中のは、日本の日本の日本の一名

×	≉			H 1	* *	•			开机	本
et	€ <u>7</u>	l	Mn:15	Mo: 3	Mg:19	Ç: 1	AJ: 8	1	Mg: 3	Me: 6
他の金属権		ı	Mn(リン酸塩)	(NH,),Mo,O,	Mg(リン酸塩)	Co(NO)	AIGNO ₉),	_	Mg(NO ₂),	Me(No.).
	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	7	15	81	27.8	10	10	10	1	O
七卷膜	有機器	サンニン番	新石製	クエン屋	(H. E.)	サンロン原	題石屋	酒石廠	ı	サンコン語
ĸ	P 2	07	16.9	rp	2	8	8	-	9	98
リン酸塩ソース	リン酸塩	,04°н	Man (H,PO,)	(NH,)H,PO,	MgHPO,	H,PO.	(NE,)H,PO,	-	H,PO,	H.PO.
к	5. E	47.5	28.5	23.8	16	71.8	ю	23.8	١	5
アソース	7ヶ化物	(TS EE)	(T) (E)	æ	ONE,) F	(M. F.)	GNH,) F	(TN ME)	ı	G(HN)
	元章は	200	12	01	18	8	8	10	20	
エソース	五本	(NEL),TIF.	(MH,),TIP,	K,TYF,	K,[T10(C00),]	(NH,),TH.	T:080,	ONH.),TYF.	Tioso.	1
越鱼	毒中	1	(1		-			7	æ	-

aluminum-3 mass %Mg of plating coating weight 50 g/m2 was formed per one side by 0.5mm. The treatment liquid (ZM-3387: Nihon Parkerizing Co., Ltd. make) was applied to the galvanized steel [0025] As a negative for chemical conversion, the board thickness of 0.5mm, the plating coating conversion liquid of Table 1 to the galvanized steel sheet, and rinsing it, and stoving was carried out at 50-200 degrees C of board temperature. As comparison material, commercial chromate similarly. When the chemical conversion coat formed in the front face of a galvanization layer weight per one side of 20g/the electrolytic zinc-coated carbon steel sheet of m2, and board thickness used the hot-dipping steel plate with which the alloy-plating layer of Zn–6 mass % negative for chemical conversion was prepared for each plating steel plate cleaning and by sheet, and stoving was carried out at 150 degrees C of board temperature, without rinsing carrying out acid washing. It inserted in electric oven, without having applied the chemical was analyzed, each component was contained by the concentration shown in Table 2.

:生成した代成処理皮膜の組成 表 2

P ROSE P ROSE P ROSE P ROSE P P P ROSE P P P P P P P P P		工作者	-	fč.	化成処理皮膜の元素濃度	真の元	養養	(原子%)	bd:
14 12 — 18 12 — 19 14 9 Ma: 6 18 9 Ma: 6 18 9 Mo: 1 18 19 Mo: 1 19 12 Co: 1 19 12 Co: 1 19 12 Co: 1 14 — — 41 — — 41 — — 41 — — 41 16 Mg: 6 11 16 Mg: 6 11 16 Mg: 6 11 16 Mg: 6 11 16 Mg: 6	(mg/m ³) Ti		Ţ		0	F	P	他の金属。	\$
13 12 — 14 9 Ma: 6 13 9 Ma: 6 13 9 Ma: 7 13 10 Ma: 8 13 10 Ma: 8 14 — — 1 Ma: 6 11 16 Ma: 6 11 16 Ma: 6 11 16 Ma: 6	A 42 4		7		5	14	12	1	
14 9 Ma: 5 18 9 Ma: 6 18 1	B 38 4		4		11	18	71	1	
13 9 Mn: 5 83 6 Mo: 1 84 6 Mo: 1 8 8 Mg: 8 19 12 Co: 1 16 13 Co: 1 1 6 Al: 1 43 41 41 7 Mg: 6 11 16 Mg: 6 13 15 Mg: 6	4 81 4		4		89	14	6	Mn: 5	
83 6 Mo: 1 84 6 Mo: 1 8 8 Mg: 8 8 8 Mg: 8 19 12 Co: 1 16 13 Co: 1 1 6 Ai: 1 2 6 Ai: 1 43 - - 41 - - 41 - - 41 16 Mg: 5 11 16 Mg: 6 13 15 Mg: 6	B 34 4		Þ		69	13	6	Mn: 5	
34 6 Mo: 1 3 8 Mg: 8 18 12 Co: 1 16 13 Co: 1 1 6 Al: 1 2 6 Al: 1 43 41 41 7 Mg: 5 11 16 Mg: 5 13 15 Mg: 6	7 at A		7		7 9	88	9	Mo: 1	+
3 6 Mg: 8 3 8 Mg: 8 13 12 Co: 1 14 13 Co: 1 2 6 Al: 1 41 41 7 Mg: 6 13 15 Mg: 6 13 15 Mg: 6	7 91 E	_	7		63	34	9	Mo: 1	
8 8 Mg:8 19 12 Co:1 1 1 6 Al:1 2 6 Al:1 43 41 7 Mg:6 11 16 Mg:6	8 # Y		8		81	8	8	Mg: 8	餜
19 12 Co:1 16 13 Co:1 1 6 Al:1 2 6 Al:1 43	В 42 8		8		81	8	8	Mg: 8	#
16 13 Co: 1 1 6 Al: 1 2 6 Al: 1 43 41 7 Mg: 6 11 16 Mg: 6 13 16 Mg: 6	A 64 6		9		89	81	71	Co: 1	
1 6 Al: 1 43 41 7 Mg: 5 11 16 Mg: 8 13 15 Mg: 5	B 68 6		9		99	91	13	8:1	€.
43 41 7 Mg: 5 - 7 Mg: 5 11 15 Mg: 5 13 15 Mg: 5	6 22 Y		6		84	1	9	Al: 1	
43 41 7 Mg: 5 - 7 Mg: 5 11 15 Mg: 5 13 15 Mg: 5	8 02 E		9		83	7	9	Al: 1	
41 — — — — — — — — — — — — — — — — — — —	01 08 Y		10		47	87	-	1	
- 7 Mg: 6 - 7 Mg: 6 11 16 Mg: 8 13 16 Mg: 8	B 27 10		10		49	41	1	- ,	
11 15 Mg: 5 13 15 Mg: 5	81 18 V		18		10	-	4	Mg: 5	
11 15 Mg: 5	81 49 IB		19		69	1	4	Mg: 5	:
13 16 Mg: 6	- (0s:a) Y	Ė	1		69	11	18	Mg: 5	H #
	B (P: 82) -	(P: 82) –	-		67	13	15	Mg: 5	ķ ē
g/m²)	/8m 01:40)蜜蜜リードロシ	処理(Cr :	10 m	<u>∞</u>	/m³)				
	クロメート処理(Cr:50 mg/m²)		20 E	<u> </u>	(H)				

他の金属としては、原板に合まれている Zn, ZnーAl-Mg を含まず(ただし 原板の艦艇 A:電気亜鉛めっき網板 B: Zn-6%Al-8%Mg 合金めっき側板 試集で抵加している場合は記載) 皮膜中の原板元素は、電気面鉛かっき鏡板では Zn:1~8 質量%, Zn-6%Al-8%Mg 合金かっき鏡板では Zn:1~8 質量%, Al 及び Mg:0.1~0.5 質量%

corrosion resistance of a flat part was evaluated, having used [5% or less / O and 5-10%] 50%face was observed, the rate of area of the white rust occupied on a test piece front face --- the presented. In the corrosion test of a flat part, the seal of the end face of a test piece is carried out, and it is JIS. Based on Z2371, the NaCl water solution was sprayed 5 35-degree C%. After continuing a salt fog for 24 or 72,120 hours, the white rust generated on the test piece front carried out was started, and the corrosion test of a flat part and the processing section was [0027] Each piece of a galvanized steel sheet blank test by which chemical conversion was or more as x for O and 10 - 30% having used ** and 30 - 50% as **.

processing section front face –– the corrosion resistance of the processing section was evaluated, having used [5% or less / O and 5 – 10%] 50% or more as x for O and 10 – 30% having fog was continued for 24 or 48 hours. and the rate of area of the white rust which measures the crack produced in the plating layer and a healthy plating layer may be set to 1:5, the same salt piece 180 degrees so that the rate of surface ratio of the substrate steel outcrop through the [0028] In the corrosion test of the processing section, after carrying out bending of the test area of the white rust generated on the processing section front face, and is occupied on a used ** and 30 - 50% as **.

[0029] It turns out that the chemical conversion coat of the test numbers 1-6 formed according to this invention presents the outstanding corrosion resistance to which a flat part and the

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

FLICAL LINCOUR FREIWIEFE DESCRIPTIONS

formed presented the adhesion which was excellent also to the resin paint film. Even if it was the of Table 3 may see. Moreover, the galvanization layer in which the chemical conversion coat was processing section exceed the conventional chromate film so that the results of an investigation resistance was falling [a flat part and the processing section] in the test number 9 (example of test number 7 which does not contain phosphate, when test time was short, comparatively good comparison) which does not contain the titanium fluoride of fusibility, the corrosion on the basis corrosion resistance was acquired. On the other hand, in the test number 8 (example of a of the coat defective part produced in the processing section was observed. Corrosion a comparison) which does not contain a titanium compound.

款 3 : 布 代 获 名 函 整 胺 の 態 有 有

M	*	Γ					*	保	-	*						Г			H 1	* 1	<u> </u>		
加工部の白鮮発生率	48 時間後	0	0	0	0	0	0		0	•	0	o	0	4	4	×	×	×	×	×	×	×	<
加工部のも	24時間後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	×	×	×	0	٥	4	c
北 率	120 時間後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	×	. 4	0	×	×	×	×	o	0
平坦部の白鯛発生率	72時間後	0	0	0	0	٥	0	٥	0	٥	0	0	0	×	4	0	0	×	×	٥	×	٥	a
平相	24時間後	0	9	Ð	0	ð	6	8	ð	0	ø	ð	0	0	0	0	ø	×	4	0	0	0	c
女 年	<u>(</u> 9	93.	3	8	3	8	3		3	1	3	Ş	3	ş	2	:	3	38,	3	-	3	:	2
鬼猫栗	No.		•		N .		,		•	١.	•	,	D			,	.	•		:	3	:	- -
氯	No.	14	B	ส	8	æ	8	\$	4	¥	8	6A	6 B	7A	65	æ	28	9A	8B	Y01	8	#	13

[0031]

[Example 2] The chemical conversion liquid of Table 4 was used and chemical conversion of an electrolytic zinc-coated carbon steel sheet and the Zn-6%aluminum-3%Mg alloy-plating steel plating layer front face was analyzed, each component was contained by the concentration plate was carried out like the example 1. When the chemical conversion coat formed in the shown in Table 5.

表4:実施例で使用した化成処理板の搭組成

Ħ	L		2		九一元 明朝人 日	1	4		な日本画名	<u></u>
1	ソーバルメアルハー	Y-14	Y (]	·		\	700		THE OWNER	
等字	バルブメタル塩	バルブメタル	フッ化物	1 ME T	類種べん	(レタ) 軍権は	有機器	2		# ? •
-	(NH.),Zz.P.	10	(Zr. #0)	12.6	H,PO.	8	養石庫	10	ı	1
C-9	2-(80,),	œ	AH.	91	Mn(H, PO,)	7.9	着石廠	20	Mn(リン製造)	Mn: 7
တ	Ne,WO, (NH,),TIF,	22. [CE CE	2.4	H _e PO,	Se.	20	80	l	ı
•	TISO.	0 6 01	(V IEC)	91	MgHP0,	12	サンニン機	ю	Mg(リン酸塩)	Mg:9.8
10	K,NbP,	16	(NB ME)	22.6	H,PO,	a	**	16	1	1
•	K,OdoO,F,)	ଛ	Orto ME)	15.8	(NH,)H,PO.	16	東山南	ន	. 1	1
~	H,TNF, V,O,	여유	CE ED	3	Od H(HN)	10	阿伯	20	I	ı
80	(NH.)VO, Na,OdoO,P.)	വവ	OMo #E)	3.7	(NH,)B,PO.	20	クエン製	20	t	1

[0033]

数5:生成した化成処理皮製の態成

1	i i	パルフメタル	化成処理皮膜の元素機度	(O)	業		(東子祭)
No.	# # E	付着量 (mg/m³)	バルブメタル	0	E4		権の金属・
٠	Y	Z9:4Z	9:4Z	99	22	00	-
1	В	Ze: 49	Zr: 6	£	23	8	1
	¥	11-22	Z:2Z	74	13	4	4:uW
N	В	Zr: 43	Zr: 2	76	11	7	Mn: 4
	Ą	6 :SL 07 :M	W: 2 TS: 0.5	98	1.6	16	1
•	В	W: 40 TS: 7	W: 2 TS: 0.5	79	1.6	15	ı
	Y	18 :A 17 :E	7.6 4.3	02	6	9	9 :8W
+	В	Ti: 42 V: 20	15: 6 4: 3	69	10	9	Mg: 6
,	¥	19:9N	Nb: 3	19	21	12	_
•	В	Nb: 64	Nb: 8	99	19	12	-
•	Ą	Mo: 51	Mo: 6	11	18	11	-
	В	Mo: 49	Mo: 5	74	10	п	_
	Y	Ti: 1.9 V: 81	TS: 1 V: 10	91	2 0	œ	1
,	Ø	Ti: 1.8 V: 30	TE 1 V: 10	11	4	æ	I
•	٧	Mo: 21 V:20	Mo: 3 V:6	111	7	7	-
•	В	Mo: 20 V:22	Mo: 8 V:6	78	8	1	ı

右の金属としては、原数に合きれている Zu Zu-VI-Mg を合まず(ただし紋様で巻卸している基合は記録) 原復の種類 A:電気亜鉛めっき銅数 B: Zn-6%Al-8%Mg 合金めっき側板

皮膜中の原板元素は、低気面鉛かっき榴板では Zn:1~3 質量光。Zn-6%Al-3%Mg 合金かっき榴板では Zn:1~8 質量%。Al 及び Mg:0.1~0.6 質量%

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

[0034] The piece of a galvanized steel sheet blank test by which chemical conversion was carried out was started, and the corrosion test was carried out like the example 1. Each galvanized steel sheet by which chemical conversion was carried out according to this invention presented the corrosion resistance excellent in a flat part and the processing section so that the test result of Table 6 might see.

表の:各化成処理鋼板の耐食体

[0035]

加工部の白舗発生率	48 時間後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	秦阳朝 78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
主本	120時間後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
平坦部の白蠟発生率	72時間後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	24 時間後	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	٥	0
機遇(2)		92		170		120		130		100		180		120		160	
斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·斯·		1		8		6		4		10		9		7		8	
第 字		AI EI		ផ	8	EX S E S		4A 4B		3 8		SB 68		7.A 7.B		8 8	

[0036]

[Effect of the Invention] As explained above, since the chemical conversion steel plate of this invention is covered by the chemical conversion coat with which an oxide or a metaled hydroxide, and a metaled fluoride coexisted, while a poorly soluble metallic oxide or a poorly soluble hydroxide presents an atmospheric isolation function and prevents the corrosion of substrate steel, the fluoride of fusibility presents a self-repair operation. Therefore, since self-repair is carried out by re-deposit of the fluoride eluted even if it was the chemical conversion coat into which the defect was introduced by fabrication etc., it is lost that substrate steel is exposed through a coat defective part, and the outstanding corrosion resistance is maintained. Furthermore, by including phosphate or compound phosphate, corrosion resistance is maintained. Further and the outstanding corrosion resistance which is equal to the conventional chromate film is presented. And it is used in a field extensive as an ingredient which replaces the conventional chromate treatment steel plate from it being the chemical conversion coat which does not contain Cr which may have a bad influence on an environment.

[Translation done.]

2007/11/22

JP.2002-194558,A []

* NOTICES *

JP,2002-194558.A []

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

WRITTEN AMENDMENT

-- [a procedure revision] [Filing Date] January 24, Heisei 14 (2002. 1.24) Document to be Amended] Specification Method of Amendment] Modification Item(s) to be Amended] Claim Procedure amendment 1] Proposed Amendment] Claim(s)]

[Claim 1] The chemical conversion steel plate excellent in the corrosion resistance which uses a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate as a base material, and is characterized and a fluoride coexist is formed in the base material front face, and are contained in a chemical oxide of bulb metal in which insulation resistance with expensive oxide is shown or a hydroxide, by ratio-of-concentration F/O of O and F which the chemical conversion coat with which the conversion coat being 1/100 or more at the rate of an atomic ratio.

Claim 3] The chemical conversion steel plate with which a chemical conversion coat according Claim 2] The chemical conversion steel plate according to claim 1 which is one sort as which bulb metal was chosen from Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, and W, or two sorts or more.

to claim 1 contains the phosphate or compound phosphate of fusibility or an insoluble metal

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification [Item(s) to be Amended] 0006

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

solved and aims at offering the chemical conversion steel plate with which corrosion resistance was markedly alike with the steel plate and has been improved by considering as the chemical [Means for Solving the Problem] this invention is thought out that such a problem should be conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of bulb metal coexisted.

[Document to be Amended] Specification Procedure amendment 3]

[ltem(s) to be Amended] 0007

[Method of Amendment] Modification

[0007] In order that the chemical conversion steel plate of this invention may attain the purpose, chemical conversion coat with which the oxide or hydroxide, and fluoride of the bulb metal which shows insulation resistance with expensive oxide coexist is formed in the base material front face, and ratio-of-concentration F/O of O and F which are contained in a chemical conversion a galvanized steel sheet or a zinc alloy plating steel plate is used as a base material, the [Proposed Amendment]

coat is characterized by being 1/100 or more at the rate of an atomic ratio. As a bulb metal,

there are Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, etc.

[Translation done.]